

**Docket No.: 1315-049**

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	
	:	
Byung Kee KIM	:	Confirmation No.
	:	
U.S. Patent Application No. <b>NOT YET ASSIGNED</b>	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: <b>HEREWITH</b>	:	Examiner:

For: METHOD OF PRODUCING NANOPHASE W POWDER BY LOW-PRESSURE  
VAPOR PHASE REACTION

**CLAIM OF PRIORITY AND**  
**TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicant hereby claims, in the present application, the priority of Korean Patent Application No. 10-2002-0086722, filed December 30, 2002. The certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

**LOWE HAUPTMAN GILMAN & BERNER, LLP**



Allan M. Lowe  
Registration No. 19,641

1700 Diagonal Road, Suite 310  
Alexandria, Virginia 22314  
(703) 684-1111 AML/pjc  
Facsimile: (703) 518-5499  
**Date: December 30, 2003**



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0086722  
Application Number

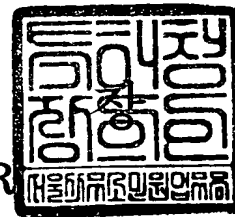
출원 년 월 일 : 2002년 12월 30일  
Date of Application DEC 30, 2002

출원인 : 한국기계연구원  
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF MACHINENRY & MATERIALS



2003 년 11 월 12 일

특 허 청  
COMMISSIONER



## 【서지사항】

【서류명】	명세서 등 보정서
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.02.19
【제출인】	
【명칭】	한국기계연구원
【출원인코드】	3-1999-902348-1
【사건과의 관계】	출원인
【대리인】	
【명칭】	특허법인 원전
【대리인코드】	9-2000-100001-9
【지정된변리사】	임석재 , 최영민
【포괄위임등록번호】	2002-076103-3
【사건의 표시】	
【출원번호】	10-2002-0086722
【출원일자】	2002.12.30
【심사청구일자】	2002.12.30
【발명의 명칭】	저압 기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법
【제출원인】	
【접수번호】	1-1-02-0437069-27
【접수일자】	2002.12.30
【보정할 서류】	명세서등
【보정할 사항】	
【보정대상항목】	별지와 같음
【보정방법】	별지와 같음
【보정내용】	별지와 같음
【취지】	특허법시행규칙 제13조·실용신안법시행규칙 제8조의 규정에의하여 위와 같 이 제출합니다. 대리인 특허법인 원전 (인)
【수수료】	
【보정료】	0 원
【추가심사청구료】	0 원
【기타 수수료】	0 원
【합계】	0 원

1020020086722

출력 일자: 2003/11/18

**【첨부서류】**

1. 보정내용을 증명하는 서류\_1통

【보정대상항목】 식별번호 23

【보정방법】 정정

【보정내용】

도1은, 본 발명에 따른 나노 W 분말의 제조공정도이고, 도2는, 상기 전구체를 기화시킨 후 W 성분을 분리하기 위한, 본 발명의 제조방법에 사용되는 나노 분말 제조 장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

【보정대상항목】 청구항 4

【보정방법】 정정

【보정내용】

제1항에 있어서,

상기 텅스텐 성분 분리반응은 500~1500℃의 온도 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법.

【보정대상항목】 청구항 5

【보정방법】 정정

【보정내용】

제1항에 있어서,

상기 분리된 텅스텐 성분을 영하의 냉각기 표면에 흡착시켜 응축시키는 것을 특징으로 하는 저압기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법.

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0002
【제출일자】	2002.12.30
【발명의 명칭】	저압 기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Process for manufacturing W powder by vapor reaction under vacuum pressure
【출원인】	
【명칭】	한국기계연구원
【출원인코드】	3-1999-902348-1
【대리인】	
【명칭】	특허법인 원전
【대리인코드】	9-2000-100001-9
【지정된변리사】	임석재 ,민병호
【포괄위임등록번호】	2002-076103-3
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김병기
【성명의 영문표기】	KIM,Byoung Kee
【주민등록번호】	560220-1042011
【우편번호】	607-060
【주소】	부산광역시 동래구 온천동 럭키아파트 1동 105호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김진천
【성명의 영문표기】	KIM,Jin Chun
【주민등록번호】	670505-1261410
【우편번호】	641-111
【주소】	경상남도 창원시 가음동 13-3 한국기계연구원 아파트 307호
【국적】	KR
【심사청구】	청구



## 【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
특허법인 원전 (인)

## 【수수료】

【기본출원료】 13 면 29,000 원

【가산출원료】 0 면 0 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 5 항 269,000 원

【합계】 298,000 원

【감면사유】 정부출연연구기관

【감면후 수수료】 149,000 원

## 【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)\_1통

**【요약서】****【요약】**

본 발명은 고강도, 내마모가 필요한 초경합금 등의 소재로 사용되는 나노 분말의 제조에 관한 것이며, 그 목적은 저압 기상반응법에 의해 텅스텐이 함유된 전구체를 사용하여 수십 nm 급의 W 분말을 제공함에 있다.

상기 목적 달성을 위한 본 발명에 따른 W 분말의 제조방법은, 상기 텅스텐을 함유한 전구체를 준비하는 단계; 상기 전구체를 기화 또는 승화시켜 가스를 발생시키는 단계; 상기 가스를 불활성분위기에 두고, 대기압 미만의 압력 하에 유지하여 텅스텐 성분을 분리하는 단계; 상기 텅스텐 성분을 대기압 이하의 압력 하에서 응축하는 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 한다.

이렇게 제조된 나노 W 분말은 강도가 높고, 내마모성이 우수하여 초경공구 등의 초경합금이나, 내마모용 부품 또는 금형 소재의 원료로서 매우 적합하다.

**【대표도】**

도 1

**【색인어】**

W, 초경합금, 나노, 기상반응, 진공, 불활성분위기



## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

저압 기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법{Process for manufacturing W powder by vapor reaction under vacuum pressure}

## 【도면의 간단한 설명】

도1은, 본 발명에 따른 나노 W 분말의 제조공정도이고,

도2는, 본 발명의 제조방법에 사용되는 나노 분말 제조장치의 개략 구성도이고,

도3은, 본 발명에 따라 제조된 나노 분말의 조직사진이고,

도4는, 본 발명에 따라 제조된 나노 분말의 FE-SEM 사진이고,

도5는, 본 발명에 따라 제조된 나노 분말의 X선 회절 분석결과이다.

## &lt;도면의 주요부분에 대한 부호의 설명&gt;

1 ... 금속유기물 전구체, 2 ... 수송가스 공급파이프,

10 ... 기화기, 15... 반응로밸브,

20 ... 반응로, 21 ... 반응로조절기,

30 ... 응축기, 31 ... 냉각기.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <11> 본 발명은 고강도, 내마모가 필요한 초경합금이나 고강도 고속도공구강, 내열내식강 등의 소재로 사용되는 나노 분말의 제조에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 저압 기상반응법에 의해 텅스텐이 함유된 전구체로부터 수십 nm급의 W 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <12> 일반적으로 상용화되는 W 분말은 대부분 중정석(重晶石)에서 암모늄 파라텅스텐을 정제한 후, 이를  $WO_3$ 으로 분해하여 다시 다단계환원하여 제조하거나, 회중석(灰重石)을 염산분해법 혹은 탄산소오다법을 이용하여  $WO_3$ 을 만든 후 이를 환원하여 제조한다. 그러나, 이러한 방법들은 다단계 정제 및 환원이라는 복잡한 공정을 거쳐야 하고, 또한 원료분말에서 첨가되는 Mo, Mn, Ca 등의 불순물의 혼입을 피하기가 매우 어렵다는 문제가 있다. 뿐만 아니라, 이런 방법으로는  $0.1\mu m$  이하의 극미세 분말을 제조하는데는 한계가 있다.

**【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**

- <13> 본 발명의 목적은 저압 기상반응을 이용하여 보다 단순한 공정으로 약 20nm 이하의 W 초경분말을 합성하는데 있다.

**【발명의 구성 및 작용】**

- <14> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 텅스텐 함유 전구체로부터 W 분말을 제조하는 방법에 있어서,

- <15>      상기 텅스텐을 함유한 전구체를 준비하는 단계;
- <16>      상기 전구체를 기화 또는 승화시켜 가스를 발생시키는 단계;
- <17>      상기 가스를 불활성분위기에 두고, 대기압 미만의 압력 하에 유지하여 텅스텐 성분을 분리하는 단계;
- <18>      상기 텅스텐 성분을 대기압 이하의 압력 하에서 응축하는 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 한다.
- <19>      이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <20>      본 발명은 텅스텐 함유 전구체를 직접 기화 또는 승화시킨 후, 이를 대기압 미만의 진공 압력 하에서 텅스텐 성분을 분리하고 이를 응축함으로써, 나노 크기의 목적 분말을 제조하는데 특징이 있다.
- <21>      상기 전구체는 텅스텐을 함유한 전구체이면 무방하며, 텅스텐 에톡사이드 용액(V 용액) 또는 텅스텐 클로라이드( $WCl_6$ ) 용액 등의 액상 전구체나, 텅스텐 헥사카보닐[ $W(CO)_6$ ]과 같은 고상의 전구체를 사용할 수도 있다.
- <22>      본 발명에서는 상기 전구체를 기화 또는 승화시켜 가스로 만든 후, 가스 상태의 텅스텐 성분을 분리하여 응축시킨다.
- <23>      도1은, 본 발명에 따른 나노 W 분말의 제조공정도이고, 도2는, 상기 전구체를 기화시킨 후 침탄하기 위한, 본 발명의 제조방법에 사용되는 나노 분말 제조장치의 일례를 나타내는 개략 구성도이다.

- <24> 도2에 도시된 바와 같이, 기상반응을 통한 나노 분말의 제조장치(100)는, 펌프(미도시)에 의하여 저장용기로부터 공급되는 전구체(1)를 기화시키는 기화기(10)와, 기화된 전구체를 가열하여 텅스텐 성분을 분리시키는 반응로(20)와, 상기 반응로(10)에 연결된 응축기(30)를 포함하여 구성된다.
- <25> 상기 기화기(10)에는 수송가스 공급파이프(2)와 기화된 전구체와 수송가스의 혼합가스가 배출되는 혼합가스 공급파이프(3)가 각각 연결되어 있어 반응로(10)로 혼합가스를 공급한다.
- <26> 반응로(20)에는 반응로조절기(21)가 연결되어 있어 반응로의 온도를 조절할 수 있다. 그리고, 상기 기화기(10)와 반응로(20) 사이에는 반응로밸브(15)가 설치되어 있어 수송가스의 유량을 조절할 수 있도록 되어 있다.
- <27> W 분말을 제조하기 위하여, 상기 반응로밸브(15)를 열면, 기화된 전구체와 수송가스의 혼합가스가 반응로(20)로 공급되어 대기압 미만의 진공 하에서 텅스텐 성분이 분리된다. 분리된 텅스텐 가스는 응축기(30)로 제공되어 응축 및 회수되고, 잔류가스는 배출파이프(32)로 배출된다.
- <28> 본 발명의 주된 특징은, 이와 같이 분자수준의 기상(氣相)인 전구체 가스를 대기압 미만의 진공압력 하에서 분리반응시킴으로써, 분리반응속도가 빠를 뿐만 아니라, 분리반응이 종료되어 응축된 최종제품분말의 크기를 약 20nm 이하의 나노 수준으로 할 수 있다는 점에 있다. 상기 진공압력은  $1.3 \times 10^{-5} \text{atm}$  이상~1 atm 미만인 것이 바람직하다. 반응로(20)를  $1.3 \times 10^{-5} \text{atm}$  미만의 초진공 상태로 유지하기에는 비용이 너무 많이 들기 때문이다.

- <29>       상기 공급파이프(2,3)는 스테인레스, 동 등의 금속 또는 알루미나, 물라이트, 실리콘 카바이드 등의 세라믹, 테프론 등을 사용할 수 있으며, 전구체(1)의 기화온도인 100~300℃의 온도에서 견딜 수 있는 것이 적당하다. 또한, 기화기(10)도 전구체의 기화온도 이상 견딜 수 있는 한 쪽 끝이 막힌 스테인레스관, 알루미나관, 석영관, 파이렉스관 등을 사용할 수 있다.
- <30>       수송가스로는 불활성분위기를 형성할 수 있는 H<sub>2</sub>, He, Ar, N<sub>2</sub> 및 이들의 혼합가스 중에서 선택된 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 수송가스의 유량은 10~2000cc/min 정도가 적당하다.
- <31>       한편, 액상의 전구체를 사용할 경우에는, 전구체의 이송유량은 0.05~2cc/min 정도가 적당하다.
- <32>       반응로(20)는 수평 튜브로의 형식으로 스테인레스관, 석영관, 물라이트관, 알루미나관 등이 사용가능하다. 상기 반응로(20)는 히터가 내장되어 있다.
- <33>       본 발명에서는, 전구체 가스가 W 성분과 그 외의 성분으로 분리될 수 있도록 반응로(20)의 온도를 유지하는 것이 중요하다. 바람직하게는, 반응로(20)의 온도는 500~1500℃의 온도범위로 유지되는 것이 좋으며, 더욱 바람직하게는 1000~1200℃에서 유지되는 것이 좋다. 500℃ 이하에서는, 분해 반응이 활발하게 일어나지 않으며, 제품수율과 원가절감의 차원에서 그 상한선은 1500℃ 이하인 것이 좋다. 이 때, 반응로(20)의 분위기는 수송가스에 의하여 불활성 분위기로 유지된다.
- <34>       반응로(20)에서 열 분해된 W 가스와 나머지 성분 가스들은 응축기(30)로 공급되고, 여기서 무거운 W 가스는 자연 침강하여 응축되거나, 응축기 내에 설치된 냉각기 표면에 흡착되어 응축되며, 나머지 가벼운 성분의 잔류가스들은 배출파이프(32)로 배출된다. 상기 냉각기 내에

는 냉각수, 액체질소 또는 액체헬륨 등의 영하의 냉매가 채워져 있어, 이른바 열 영동효과에 의하여 자연침강에 의한 응축보다 훨씬 빨리 흡착이 진행될 뿐 아니라, 이를 회전시키면 더 우수한 응축효율을 얻을 수 있다.

<35> 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 아래의 실시예는 오로지 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 아래의 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

<36> [실시예]

<37> 기화온도가 120~170℃이고 부식성이 없는 고상의 전구체인 텅스텐 헥사카보닐을 준비하고, 이를 도2와 같은 장치에서 이송하면서 기화(기화기 온도 120℃)시켜 외경 약 40mm, 내경 약 30mm인 알루미늄관인 반응로 내로 이송하였다. 수송가스로는 Ar가스를 사용하였다. 또한, 반응로를 가열하여 약 1100℃에서 기화된 전구체를 W과 기타 성분으로 분해하였다.

<38> 이렇게 하여 얻어진 W 분말을 응축 및 회수하고, 그 회수된 분말을 전자현미경으로 관찰하여, 그 결과를 도3 및 도4에 나타내었다.

<39> 도3 및 도4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 W 분말은 그 입자가 약 20nm 이하의 크기를 보이고 있었다.

<40> 또한, 본 발명에 따라 제조된 W 분말은 도5에 도시된 것과 같은 피크(peak) 폭을 가지며, 이를 피크 폭과 입자크기의 관계를 나타내는 소정의 관계식에 대입하여 그 입자크기를 구해보면 역시 20nm 이하의 크기를 가지고 있음을 알 수 있다.



【발명의 효과】

- <41> 상술한 바와 같이, 본 발명에 의하면 텅스텐 전구체를 기화 또는 승화시켜 기상의 텅스텐을 바로 분리하므로 공정이 간소하다는 장점이 있다.
- <42> 또한, 저압 기상반응을 통하여 분자 수준의 기상을 진공 하에서 반응 및 응축시키므로 수십 nm급의 W 분말을 제공할 수 있으며, 이러한 나노 분말은 강도가 높고, 내마모성이 우수하여 초경공구 등의 초경합금이나, 내마모용 부품 또는 금형 소재의 원료로서 매우 적합하다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

텅스텐 함유 전구체로부터 W 분말을 제조하는 방법에 있어서,

상기 텅스텐을 함유한 전구체를 준비하는 단계;

상기 전구체를 기화 또는 승화시켜 가스를 발생시키는 단계;

상기 가스를 불활성분위기에 두고, 대기압 미만의 압력 하에 유지하여 텅스텐 성분을 분리하는 단계;

상기 텅스텐 성분을 대기압 이하의 압력 하에서 응축하는 단계;를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서,

상기 전구체는 텅스텐 헥토사이드, 텅스텐 클로라이드 및 텅스텐 헥사카보닐 중에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서,

상기 불활성분위기는 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, He, Ar, N<sub>2</sub>, 및 이들의 혼합가스 중에서 선택된 적어도 하나를 사용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법.



【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 침탄은 500~1500℃의 온도 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법.

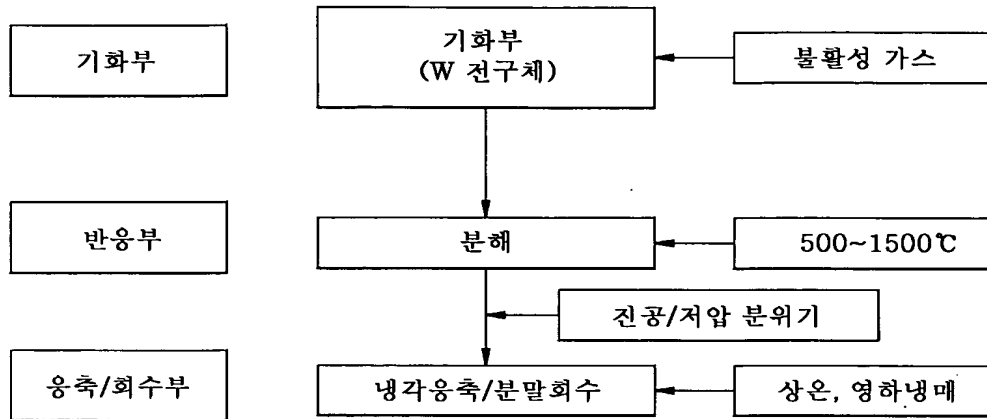
【청구항 5】

제1항에 있어서,

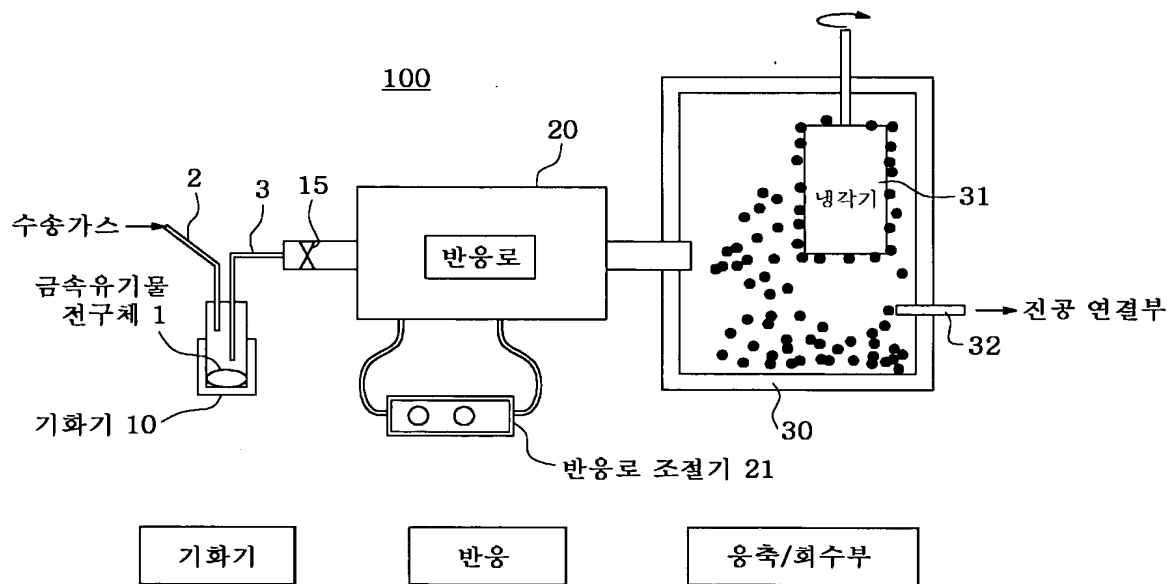
상기 침탄된 가스는 영하의 냉각기 표면에 흡착시켜 응축되는 것을 특징으로 하는 저압 기상반응법에 의한 나노 W 분말의 제조방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】





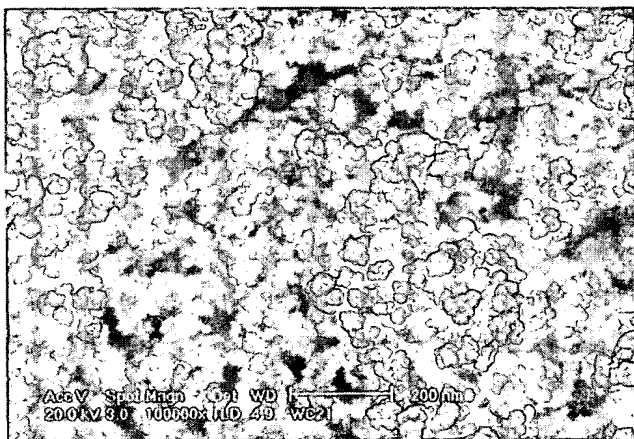
20020086722

출력 일자: 2003/11/18

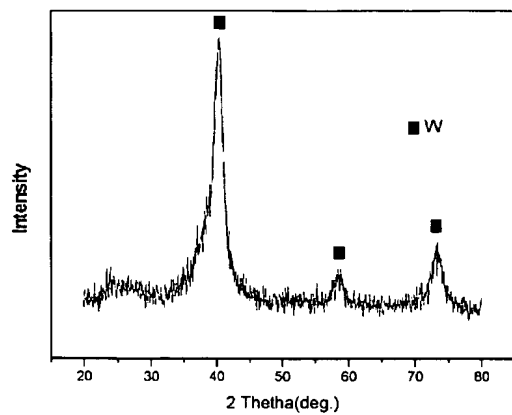
【도 3】



【도 4】



【도 5】



BEST AVAILABLE COPY